

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-259626

(43)Date of publication of application : 08.10.1996

(51)Int.Cl.  
 C08F 20/26  
 C08K 5/00  
 C08L 33/14  
 G03F 7/004  
 G03F 7/039  
 H01L 21/027

(21)Application number : 07-203150

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 09.08.1995

(72)Inventor : MAEDA KATSUMI  
 NAKANO KAICHIRO  
 OFUJI TAKESHI  
 HASEGAWA ETSUO

(30)Priority

Priority number : 07 11043

Priority date : 26.01.1995

Priority country : JP

(54) VINYL MONOMER, POLYMER, PHOTORESIST COMPOSITION AND FORMATION  
 OF PATTERN USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a vinyl monomer of a specific formula, having high transparency to the light in a far ultraviolet light region, showing high sensitivity and resolving power to exposure to light of far infrared light, having excellent dry etching resistance, optimal for a photoresist.

CONSTITUTION: This monomer is shown by formula I (R1 is H or methyl; R2 is a 7-13C bifunctional bridged cyclic hydrocarbon; R3 is a group to be decomposed by an acid or H; X is an alkylene or a bonding group composed of O-C; Y is an alkylene or a bonding group composed of C-C). The monomer is homopolymerized or copolymerized with another polymerizable compound to give the objective polymer of formula II (R4, R6 are R9 are each H or methyl; R5 and R7 are each a 7-13C bifunctional bridged cyclic hydrocarbon; R8 is a group to be decomposed by an acid; R10 is H or a 1-10C hydrocarbon; k+m+n is 1 and (k) and (m) are 0-1; (n) is 0-0.9; A and D are as shown for X; B and E are as shown for Y; 1,000-500,000 weight-average molecular weight).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	09.08.1995
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	2856116
[Date of registration]	27.11.1998
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259626

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 20/26	MMK		C 0 8 F 20/26	MMK
C 0 8 K 5/00	LHV		C 0 8 K 5/00	LHV
C 0 8 L 33/14	LHV		C 0 8 L 33/14	LHV
G 0 3 F 7/004	5 0 3		G 0 3 F 7/004	5 0 3
7/039	5 0 1		7/039	5 0 1

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-203150

(22) 出願日 平成7年(1995)8月9日

(31) 優先権主張番号 特願平7-11043

(32) 優先日 平7(1995)1月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 前田 勝美

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 中野 嘉一郎

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 大藤 武

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

最終頁に続く

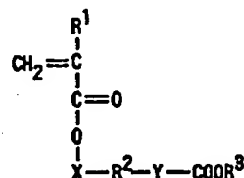
(54) 【発明の名称】 ビニルモノマー、重合体、フォトレジスト組成物、及びそれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【目的】 波長220nm以下の遠紫外光、特にArFエキシマレーザに対して高い透明性を有し、かつ耐ドライエッチング耐性に優れ、更に高感度、高解像度を有するフォトレジスト組成物を提供する。

【構成】 一般式(1)で示されるビニルモノマーを含む高分子前駆体を重合して得られる重合体と露光により酸を発生する光酸発生剤を含有することを特徴とするフォトレジスト組成物(但し、R<sup>1</sup>は水素原子或いはメチル基、R<sup>2</sup>は炭素数7~13の2価の有橋環式炭化水素基、R<sup>3</sup>は酸により分解する基、又は水素原子、Xはアルキレン基、又は酸素-炭素結合からなる連結基、Yはアルキレン基、又は炭素-炭素結合からなる連結基を表す)。

【化1】

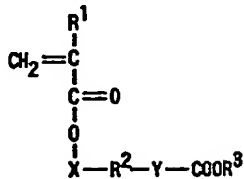


(1)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)で示されることを特徴とするビニルモノマー。

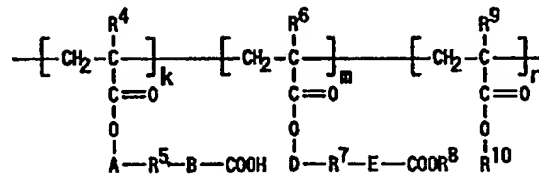
## 【化1】



(1)

\*

## 【化2】



(2)

(上式において、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^9$ は水素原子或いはメチル基、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^7$ は炭素数7~13の2価の有橋環式炭化水素基、 $\text{R}^8$ は酸により分解する基、 $\text{R}^{10}$ は水素原子、又は炭素数1~10の炭化水素基、 $k+m+n=1$ 、 $0$ 、 $k$ は $0 \sim 1$ 、 $0$ 、 $m$ は $0 \sim 1$ 、 $0$ 、 $n$ は $0 \sim 0.9$ 、 $\text{A}$ 、 $\text{D}$ はアルキレン基、又は酸素-炭素結合からなる連結基、 $\text{B}$ 、 $\text{E}$ はアルキレン基、又は炭素-炭素結合からなる連結基を表す。また、重合体の重量平均分子量は $1000 \sim 500000$ である。)

【請求項4】少なくとも請求項2ないし3記載の重合体を70~98重量部、露光により酸を発生する光酸発生剤を0.2~30重量部含有することを特徴とするフォトレジスト組成物。

【請求項5】請求項4記載のフォトレジスト組成物を被加工基板上に塗布し、プリベーク後、220nm以下の遠紫外線により選択的に露光し、次いでベークを行った後に現像して、レジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術の分野】本発明は、半導体製造プロセスにおけるフォトリソグラフィ工程に関し、特に波長が220nm以下の遠紫外線を露光光とするリソグラフィに好適なフォトレジスト組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体デバイスに代表される各種電子デバイスの製造の分野では、デバイスの高密度、高集積化への要求がますます高まっており、これらの要求を満たすにはパターンの微細化が必須となってきている。この

\* (上式において、 $\text{R}^1$ は水素原子或いはメチル基、 $\text{R}^2$ は炭素数7~13の2価の有橋環式炭化水素基、 $\text{R}^3$ は酸により分解する基、或いは水素原子、 $\text{X}$ はアルキレン基、又は酸素-炭素結合からなる連結基、 $\text{Y}$ はアルキレン基、又は炭素-炭素結合からなる連結基)

【請求項2】請求項1記載の一般式(1)で示されるビニルモノマー同士を重合、もしくは一般式(1)で示されるビニルモノマーと他の重合性化合物とを共重合させて成ることを特徴とする重合体。

10 【請求項3】一般式(2)で示されることを特徴とする重合体。

\*

## 【化2】

ような状況からフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。

【0003】パターンの微細化を図る手段の一つとしては、レジストパターン形成の際に使用する露光光を短波長化する方法があり、256Mビット(加工寸法が0.25 $\mu\text{m}$ 以下)DRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)の量産プロセスには、露光光源としてi線(波長=365nm)に変わりより短波長のKrFエキシマレーザ(波長=248nm)の利用が現在積極的に検討されている。しかし、更に微細な加工技術(加工寸法が0.2 $\mu\text{m}$ 以下)を必要とする集積度1G以上のDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされ、特にArFエキシマレーザ(波長=193nm)を用いたフォトリソグラフィが最近検討されてきている。

【0004】更に、微細加工に用いられるレジスト材料には、加工寸法の微細化に対応する高解像性に加え、高感度化の要求も高まってきている。これは、光源に高価なエキシマレーザを使用するためコストパフォーマンスの向上を実現するためである。レジストの高感度化の方法として、感光剤に光酸発生剤を利用した化学増幅型レジストが良く知られており、たとえば代表的な例としては、特開平2-27660号公報には、トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアセナートとポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシ- $\alpha$ -メチルスチレン)の組み合わせからなるレジストが記載されている。化学増幅型レジストは現在KrFエキシマレーザ用レジストとして詳細に検討されている【例えば、ヒロシトー、C. グラントウィルソン(C. Grantwilson)、アメリカン・ケミカル・ソサイアティ・シンポジウム・シリーズ(American

Chemical Society Symposium Series) 242巻、11頁～23頁(1984年)。化学増幅型レジストの特徴は、感光剤(一般に光酸発生剤と呼ばれる)が露光されることにより発生するプロトン酸を、露光後の加熱処理によりレジスト固相内を移動させ、当該酸によりレジスト樹脂などの化学変化を触媒反応的に数百倍～数千倍にも増幅させることである。このようにして光反応効率(一光子あたりの反応)が1未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度化を達成している。現在では開発されるレジストの大半が化学増幅型であり、露光光源の短波長化に対応した高感度材料の開発には、化学増幅機構の採用が必須となっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ArFエキシマレーザに代表される220nm以下の短波長光を用いたリソグラフィの場合、微細パターンを形成するためのフォトレジストには従来の材料では満足できない新たな特性が要求される。

【0006】即ち、感光剤(光酸発生剤)に関しては、

(1) 220nm以下の露光光に対する高透明性

(2) 露光光に対する高光反応性(光酸発生能)

が要求されている。

【0007】これらの要件を満足する新規な光酸発生剤を発明者らは既に開発した(特開平7-25846号公報、特開平7-28237号公報、特願平6-162244号)。

【0008】更に樹脂成分に関しては、

(1) 220nm以下の露光光に対する高透明性

(2) エッチング耐性

が必要とされている。

【0009】g線(436nm)、i線(365nm)、KrFエキシマレーザ(248nm)を用いる従来のリソグラフィにおいては、フォトレジスト組成物の樹脂成分はノボラック樹脂あるいはポリ(p-ビニルフェノール)など構造単位中に芳香環を有する樹脂が利用されており、この芳香環のドライエッチング耐性により樹脂のエッチング耐性を維持できた。しかし、220nm以下の波長については芳香環による光吸収が極めて強く、このためこれら従来樹脂をそのまま220nm以下の短波長光を用いたフォトリソグラフィには適用できない(即ち、レジストも表面で大部分の露光光が吸収され、露光光が基板まで達しないため微細なレジストパターン形成が出来ない。【笹子ら、"ArFエキシマレーザリソグラフィ(3)-レジスト評価-"、第35回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集、1p-K-4(1989)】)。従って、芳香環を含まず且つエッチング耐性を有する樹脂材料が切望されている。

【0010】ArFエキシマレーザ光(193nm)に対し透明性をもち、なおかつドライエッチング耐性を持つ

高分子化合物として、脂環族高分子であるアダマンチルメタクリレート単位を持つ共重合体[高橋ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology)、7巻(1号)、31頁～40頁(1994年)、および特開平5-265212号公報]、あるいは、イソボルニルメタクリレート単位を持つ共重合体[R. D. アレン(R. D. Allen)ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology)、8巻(4号)、623頁～636頁(1995年)]が提案されている。

【0011】しかし、前者の樹脂においては、ドライエッチング耐性を有するアダマンタン含有残基、又はイソボルニル含有残基単位中に露光前後での溶解度差を現しうる残基を持たない。更にこれら脂環アルキル基にはアルカリ水溶液に対する溶解性及び基板密着性を有する残基(例えば、カルボキシル基等)を有していない。このため、脂環アルキル基を有するモノマーの単独重合体では、疎水性が強くシリコン基板との密着性が悪く、均一な塗布膜を再現性良く形成することは困難であり、しかも露光前後での溶解度差を現しうる残基を持たないため、露光によりレジストパターンを形成することができない。そのため前者樹脂では例えば3-オキシシクロヘキシルメタクリレートやtert-ブチルメタクリレートなどの溶解度差を発揮しうるコモノマーやメタクリル酸のような基板密着性を有するコモノマーとの共重合体とすることにより初めてレジストの樹脂成分として利用できる。しかも、コモノマー含有率は50モル%程度必要であり、tert-ブチルメタクリレートやメタクリル酸のようなコモノマー単位のドライエッチング耐性が著しく低いため、アダマンタン、又はイソボルナン骨格によるドライエッチング耐性効果が著しく低下し、耐ドライエッチング性樹脂としての実用性に乏しい。このため、220nm以下の光に対する光透明性が高く、エッチング耐性が高く、且つ露光前後の溶解度差を発揮しうる官能基を有し、かつ露光後、アルカリ水溶液で現像でき、基板密着性の向上した新しいフォトレジスト材料が切望されている。

【0012】本発明は上記事情に鑑みなされたもので220nm以下の露光光、特に180nm以上220nm以下の露光光を用いたリソグラフィに用いられるフォトレジスト組成物において透明性、ドライエッチング耐性を維持し、更に解像度、及び現像液に対する溶解性に優れたフォトレジスト組成物を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】発明者は鋭意研究の結果、上記技術的課題は、以下に開示する一般式(1)で

10

20

30

40

50

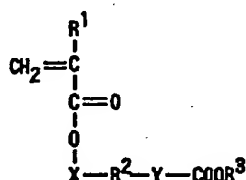
示されるビニルモノマー、及びそれらの重合体により解決できることを見出し本発明に至った。

【0014】即ち、本発明は一般式(1)で示されるビニルモノマー、及び一般式(1)で示されるビニルモノマーを重合させて得られる重合体、もしくは一般式

(1)で示されるビニルモノマーと他の重合性化合物とを共重合させて成る重合体を提供する。

【0015】

【化3】



(1)

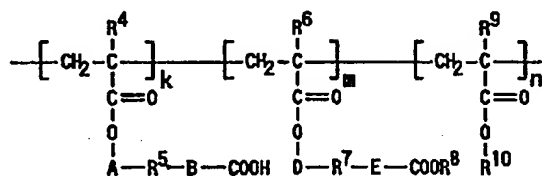
【0016】(上式において、 $R^1$  は水素原子或いはメチル基、 $R^2$  は炭素数7~13の2価の有橋環式炭化水素基(具体的には、表1に示すようなトリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>]デカンジイル基、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、メチルノルボルナンジイル基、イソボルナンジイル基、テトラシクロ[4. 4. \*

\* 0. 12,5. 17,10]ドデカンジイル基、メチルテトラシクロ[4. 4. 0. 12,5. 17,10]ドデカンジイル基等が挙げられ、これらだけに限定されるものではない)、 $R^3$  は酸により分解する基(具体的には、tert-ブチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-イル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、或いは1-プロポキシエチル基、3-オキシシクロヘキシル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない)、或いは水素原子、Xはアルキレン基(具体的には、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない)、又は酸素-炭素結合からなる連結基、Yはアルキレン基(具体的には、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない)、又は炭素-炭素結合からなる連結基)一般式

(1)で示されるビニルモノマーを重合させて得られる重合体、もしくは一般式(1)で示されるビニルモノマーと他の重合性化合物とを共重合させて成る重合体の具体的な例としては一般式(2)で示される樹脂が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0017】

【化4】



(2)

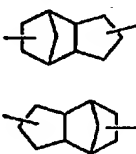



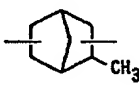
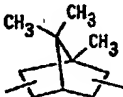
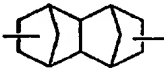
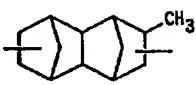
【0018】(上式において、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^9$  は水素原子或いはメチル基、 $R^5$ 、 $R^7$  は炭素数7~13の2価の有橋環式炭化水素基(具体的には、表1に示すようなトリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>]デカンジイル基、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、メチルノルボルナンジイル基、イソボルナンジイル基、テトラシクロ[4. 4. 0. 12,5. 17,10]ドデカンジイル基、メチルテトラシクロ[4. 4. 0. 12,5.

17,10]ドデカンジイル基等が挙げられ、これらだけに限定されるものではない)、 $R^8$  は酸により分解する基(具体的には、tert-ブチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-イル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、或いは1-プロポキシエチル基、3-オキシシクロヘキシル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない)、 $R^{10}$ は水素原子、又は炭素数1~10の炭化水素基(具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-

ブチル基、シクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、トリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>]デカニル基、ノルボニル基、アダマンチル基、イソボルニル基(より好ましくは、トリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>]デカニル基、ノルボニル基、アダマンチル基、イソボルニル基等の有橋環式炭化水素基)等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない)、 $k+m+n=1.0$ 、 $k$ は0~1.0、 $m$ は0~1.0、 $n$ は0~0.9、A、Dはアルキレン基(具体的には、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない)、又は酸素-炭素結合からなる連結基、B、Eはアルキレン基(具体的には、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない)、又は炭素-炭素結合からなる連結基を表す。また、重合体の重量平均分子量は1000~500000である。)

【0019】

【表1】

R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup>	基の化学構造
トリシクロ [5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ] デカンジイル基	 or 
アダマンタンジイル基	
ノルボルナンジイル基	
メチルノルボルナンジイル基	
イソボルナンジイル基	
テトラシクロ [4.4.0.1 <sup>2,5</sup> .1 <sup>7,10</sup> ] ドデカンジイル基	
メチルテトラシクロ [4.4.0.1 <sup>2,5</sup> .1 <sup>7,10</sup> ] ドデカンジイル基	

【0020】一般式(1)で示されるビニルモノマーのうち、R<sup>1</sup>がメチル基、R<sup>2</sup>がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジイル基、R<sup>3</sup>が水素原子、Xが-CH<sub>2</sub>-、Yが炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーは、例えば以下のようにして合成される。即ち、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジメタノールを乾燥テトラヒドロフラン溶媒中、等モルの塩基(例えば、ピリジン)存在下で等モルの塩化メタクリロイルを氷冷下で滴下し、室温で10時間反応させることにより、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジメタノールのモノアクリレートをまず合成する。次にこの化合物を、N,N-ジメチルホルムアミド溶媒中、ジクロム酸ピリジニウム(3.5倍モル)と室温で10時間反応させることにより目的とするビニルモノマーを得る。

【0021】一般式(1)のビニルモノマーのうち、R<sup>1</sup>がメチル基、R<sup>2</sup>がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジイル基、R<sup>3</sup>が水素原子、Xが-CH<sub>2</sub>-、Yが炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーは、例えば以下のようにして合成される。即ち、上記記載の方法で得たビニルモノマー(一般式(1)のR<sup>1</sup>がメチル基、R<sup>2</sup>がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジイル基、R<sup>3</sup>が水素原子、Xが-CH<sub>2</sub>-、Yが炭素-炭素結合からなる連結基)を塩化メチレン溶媒中、触媒量のp-トルエンスルホン酸存在下で、3,4-ジヒドロ-2H-ピランと氷冷下反応させることにより目的とするビニルモノマーを得る。

【0022】一般式(1)で表されるビニルモノマーの単独重合体、及び一般式(1)で表されるビニルモノマーと他の重合性化合物とを共重合させて成る重合体は、ラジカル重合、イオン重合などの通常の重合方法によって得ることが可能である。例えば乾燥テトラヒドロフラン溶剤中、不活性ガス(アルゴン、窒素など)雰囲気

下、適当なラジカル開始剤（例えばアソビスイソブチロニトリル、モノマー／開始剤の仕込みモル比＝8～200）を加えて50～70℃で0.5～12時間加熱攪拌することにより実施される。また、本発明の重合体の重量平均分子量は1000～500000であり、より好ましくは5000～200000である。また共重合体はモノマーの仕込み割合及びその他の重合条件を選定することにより任意の共重合比を有する共重合体を得ることが出来る。

【0023】一般式（1）で表されるビニルモノマーの単独重合体、及び一般式（1）で表されるビニルモノマーと他の重合性化合物とを共重合させて成る重合体の薄膜（膜厚＝1.0μm）のArFエキシマレーザ光（193nm）の透過率は65～80%と高く、実用的であることを確認した。更に重合体の塗布膜はシリコン基板に対し密着性が良く、均一な塗布膜を再現性良く形成出来ることを確認した。更に本発明の重合体はドライエッチング耐性に優れていることを確認した。

【0024】本発明のフォトレジスト組成物の基本的な構成要素は、本発明に記載された重合体、光酸発生剤、溶剤である。

【0025】本発明において使用される光酸発生剤として好ましいものは、300nm以下、好ましくは220nm以下の光で酸を発生する光酸発生剤であることが望ましく、なおかつ先に示した本発明における重合体等との混合物が有機溶媒に十分に溶解し、かつその溶液がスピコートなどの製膜法で均一な塗布膜が形成可能なものであれば、いかなる光酸発生剤でもよい。また、単独、2種以上を混合して用いたり、適当な増感剤と組み合わせ用いてもよい。

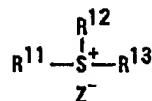
【0026】使用可能な光酸発生剤の例としては、例えば、ジャーナル・オブ・ジ・オーガニック・ケミストリー（Journal of the Organic Chemistry）43巻、15号、3055頁～3058頁（1978年）に記載されているJ. V. クリペロ（J. V. Crivello）らのトリフェニルスルホニウム塩誘導体、およびそれに代表される他のオニウム塩（例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩などの化合物）や、2,6-ジニトロベンジルエステル類

【O. ナラマス（O. Nalamasu）ら、SPIE プロシーディング、1262巻、32頁（1990年）】、1,2,3-トリ（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン【タクミウエノら、プロシーディング・オブ・PME' 89、講談社、413～424頁（1990年）】、特開平7-25846号、特開平7-28237号、及び特願平6-162244号で開示された一般式（3）で表されるスルホニウム塩、或いは特開平5-134416号公報で開示された一般式（4）で表されるスルホサクシンイミドが挙げられるが、これらだけに

限定されるものではない。

【0027】

【化5】

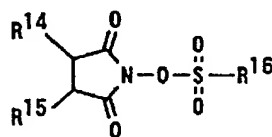


（3）

【0028】（ただし、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基、R<sup>13</sup>は直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基、2-オキソ環状アルキル基、あるいは2-オキソ直鎖状または分枝状アルキル基、Z<sup>-</sup>はBF<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、アルキルスルホナート、或いはアリールスルホナート等の対イオンである。）

【0029】

【化6】



（4）

【0030】（ただし、R<sup>14</sup>およびR<sup>15</sup>はそれぞれ独立して水素、直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、R<sup>16</sup>は直鎖状、分枝状、環状のアルキル基、またはトリフルオロメチルなどのペルフルオロアルキルに代表されるハロアルキル基である。）

波長が220nm以下の露光光を使用する場合、感光性樹脂組成物の光透過性を高めるには上記の光酸発生剤の内、特に一般式（3）あるいは一般式（4）で表される光酸発生剤を使用することがより好ましい。これは、KrFエキシマレーザリソグラフィに多用されている光酸発生剤【例えばクリペロらの上記文献記載のトリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート（以後TPSと略す）】は220nm以下の遠紫外線領域で極めて強い光吸収性を有するため、本発明における光酸発生剤として使用するにはその使用量が制限される。

ここで、例えばArFエキシマレーザ光の中心波長である193.4nmにおける透過率を比較すると、TPSを全膜重量に対し1.5重量部含有するポリメチルメタクリレート塗布膜（膜厚1μm）の透過率は、約50%であり、同様に5.5重量部含有する塗布膜の透過率は約6%であった。これに対し、一般式（3）で示したスルホニウム塩誘導体のうち、例えばシクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホナートを含有するポリメチルメタクリレート塗布膜の透過率は、5重量部含有するもので71



%, さらに30重量部含有する塗布膜においても55%と高い透過率を示した。また一般式(4)で示す光酸発生剤のうち、例えばN-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホナートを5重量部含有する塗布膜では約50%であった。このように一般式(3)、(4)で示した光酸発生剤はいずれも185.5~220nmの遠紫外領域の光吸収が著しく少なく、露光光に対する透明性という点ではArFエキシマレーザリソグラフィー用レジストの構成成分としてさらに好適であることが明らかである。具体的には、2-オキソシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジシクロヘキシル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、2-シクロヘキシルスルホニルシクロヘキサノン、ジメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホナート、などが挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0031】本発明のフォトレジスト組成物において、光酸発生剤は単独でも用いられるが、2種以上を混合して用いても良い。光酸発生剤の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常0.2~30重量部、好ましくは1~15重量部である。この含有率が0.5重量部未満では本発明の感度が著しく低下し、パターンの形成が困難である。また30重量部を越えると、均一な塗布膜の形成が困難になり、さらに現像後には残さ(スカム)が発生し易くなるなどの問題が生ずる。また高分子化合物の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常70~99.8重量部、好ましくは85~99重量部である。本発明にて用いる溶剤として好ましいものは、高分子化合物と光酸発生剤からなる成分が十分に溶解し、かつその溶液がスピコート法などの方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種類以上を混合して用いても良い。具体的には、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール

モノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、などが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0032】また本発明のフォトレジスト組成物の「基本的な」構成成分は、上記の光酸発生剤、高分子化合物、溶剤であるが、必要に応じて溶解阻止剤、界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わない。

【0033】本発明のフォトレジスト組成物は220nm以下の光の透明性が高く、ドライエッチング耐性が高く、且つ露光前後の溶解度差を発揮しうる官能基を有し、基板密着性の向上した新しいフォトレジスト材料として利用できる。そして、本発明のフォトレジスト組成物を、220nm以下の露光光を用いたリソグラフィーに用いることにより、微細パターンが形成可能となる。

【0034】

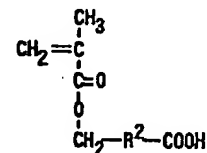
【発明の実施の形態】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

【0035】

【実施例1】一般式(1)において、R<sup>1</sup>がメチル基、R<sup>2</sup>がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジイル基、R<sup>3</sup>が水素原子、Xが-CH<sub>2</sub>-, Yが炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーの合成

【0036】

【化7】



【0037】塩化カルシウム乾燥管、等圧滴下ロート、温度計付き500ml用4つ口フラスコに、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジメタノール(Aldrich Chemical Company, Inc. (U. S. A. ), 製品番号 B4, 590-9) 50g (0.25mol)、乾燥ピリジン25.76g (0.25mol)、乾燥テトラヒドロフラン300mlを仕込んだ。攪拌後均一溶液とした後、氷水浴にて冷却した。この溶液をテフロンバーにて激しく攪拌しながら、塩化メタクリロイル(東京化成(株)) 26.53g (0.25mol)を乾燥テトラヒドロフラン100mlに溶解した溶液を滴下ロートからゆっくり滴下した。滴下終了後、攪拌しながら氷水浴中で1時間、引き続き室温で10時間反応させた。沈殿を濾別

後、濾液を集め減圧下で溶媒を留去した。残渣を塩化メチレン500mlに溶解後、この溶液を0.5N塩酸、飽和食塩水、3%炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で処理した。塩化メチレン層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過。エバポレータを用い溶媒を除去して得られた残渣を、シリカゲルカラムで分離精製することにより粘性液体のトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4, 8-ジメタノールモノメタクリレート29.6g得た(収率44%)。次に、塩化カルシウム乾燥管、等圧滴下ロート、温度計付き100ml用4つ口フラスコに、ジクロム酸ピリジニウム24.9g(66.2mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド40mlを仕込んだ。攪拌後均一溶液とした後、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4, 8-ジメタノールモノメタクリレート5g(18.9mmol)をN,N-ジメチルホルムアミド10mlに溶解した溶液を滴下した。滴下終了後、室温で10時間反応させた。反応溶液を水500mlで希釈し、有機層をジエチルエーテルで抽出した(150ml×3)。エーテル層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバポレータを用い溶媒を除去して得られた残渣を、シリカゲルカラムで分離精製することにより目的物を2.12g得た(粘性液体、収率40%)。IRは島津製作所IR-470型、<sup>1</sup>H-NMRはブルカー社AMX-400型の分析装置を用いて測定した。

元素分析値(重量%)

C: 69.4 (69.0)

H: 8.3 (8.0)

但し、括弧内の数値はC<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (MW=278.3474)の計算値を表す。

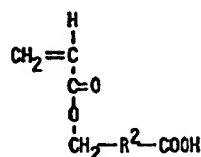
IR (cm<sup>-1</sup>): 2400~3350 (νOH)、2950 (νCH)、1696 (νC=O)、1626 (νC=C)、1166 (νC-O)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 0.95~2.74 (m, 14H)、1.95 (s, 3H)、3.88~4.17 (m, 2H)、5.55 (d, J=1.5Hz, 1H)、6.1 (s, 1H)、9.58~10.8 (br s, 1H)

【実施例2】一般式(1)において、R<sup>1</sup>が水素原子、R<sup>2</sup>がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4, 8-ジイル基、R<sup>3</sup>が水素原子、Xが-CH<sub>2</sub>-、Yが炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーの合成

【0038】

【化8】



【0039】実施例1と同様に、但し、塩化メタクリロイルに代えて塩化アクリロイルを用いて合成を行った(粘性液体、収率20%)。

元素分析値(重量%)

C: 68.6 (68.2)

H: 8.0 (7.6)

但し、括弧内の数値はC<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (MW=264.3206)の計算値を表す。

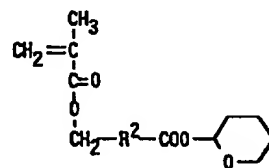
IR (cm<sup>-1</sup>): 2400~3350 (νOH)、2950 (νCH)、1700 (νC=O)、1630 (νC=C)、1168 (νC-O)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 0.95~2.74 (m, 14H)、3.88~4.17 (m, 2H)、5.6~6.4 (m, 3H)、9.58~10.8 (br s, 1H)

【実施例3】一般式(1)において、R<sup>1</sup>がメチル基、R<sup>2</sup>がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4, 8-ジイル基、R<sup>3</sup>がテトラヒドロピラン-2-イル基、Xが-CH<sub>2</sub>-、Yが炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーの合成

【0040】

【化9】



【0041】塩化カルシウム乾燥管、温度計付き200ml用3つ口フラスコに、実施例1で得られたビニルモノマー(一般式(1)において、R<sup>1</sup>がメチル基、R<sup>2</sup>がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4, 8-ジイル基、R<sup>3</sup>が水素原子、Xが-CH<sub>2</sub>-、Yが炭素-炭素結合からなる連結基)6g(0.022mol)、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン4.54g(0.054mol)と塩化メチレン80mlを加え氷冷する。そこにp-トルエンスルホン酸・一水和物20mgを加え、30分間攪拌する。反応終了後、ジエチルエーテル120mlで希釈し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液80ml、飽和食塩水80ml、水150mlの順で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバポレータを用い溶媒と未反応の3,4-ジヒドロ-2H-ピランを除去することにより

目的物を6.59g得た(粘性液体、収率84%)。

元素分析値(重量%)

C: 69.2 (69.6)

H: 8.0 (8.3)

但し、括弧内の数値は $C_{21}H_{30}O_5$  (MW=362.465) の計算値を表す。

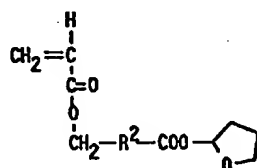
IR ( $cm^{-1}$ ): 2950, 2870 ( $\nu_{CH}$ ), 1716 ( $\nu_{C=O}$ ), 1632 ( $\nu_{C=C}$ ), 1166 ( $\nu_{C-O}$ )

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ 、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1.2~2.7 (m, 20H)、1.95 (s, 3H)、3.47~3.57 (m, 1H)、3.63~3.73 (m, 1H)、3.8~4.1 (m, 2H)、5.55 (s, 1H)、5.94 (s, 1H)、6.1 (s, 1H)、

【実施例4】一般式(1)において、 $R^1$ が水素原子、 $R^2$ がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジイル基、 $R^3$ がテトラヒドロフラン-2-イル基、Xが $-CH_2-$ 、Yが炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーの合成

【0042】

【化10】



【0043】実施例3と同様に、但し実施例1で得たビニルモノマーの代わりに実施例2で得たビニルモノマーを、3,4-ジヒドロ-2H-ピランの代わりに2,3-ジヒドロフランを用いて合成した(粘性液体、収率62%)。

元素分析値(重量%)

C: 68.3 (68.2)

H: 8.1 (7.8)

但し、括弧内の数値は $C_{19}H_{26}O_5$  (MW=334.4114) の計算値を表す。

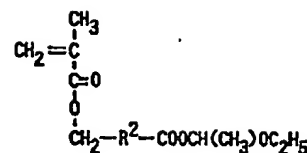
IR ( $cm^{-1}$ ): 2950, 2874 ( $\nu_{CH}$ ), 1718 ( $\nu_{C=O}$ ), 1630 ( $\nu_{C=C}$ ), 1166 ( $\nu_{C-O}$ )

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ 、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1.1~2.8 (m, 18H)、3.5~3.8 (m, 2H)、3.8~4.1 (m, 2H)、5.6~6.5 (m, 4H)、

【実施例5】一般式(1)において、 $R^1$ がメチル基、 $R^2$ がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジイル基、 $R^3$ が1-エトキシエチル基、Xが $-CH_2-$ 、Yが炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーの合成

【0044】

【化11】



【0045】塩化カルシウム乾燥管、温度計付き200ml用3つ口フラスコに、実施例1で得られたビニルモノマー(一般式(1)において、 $R^1$ がメチル基、 $R^2$ がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジイル基、 $R^3$ が水素原子、Xが $-CH_2-$ 、Yが炭素-炭素結合からなる連結基)6g(0.022mol)、ビニルエチルエーテル1.30g(0.022mol)と塩化メチレン60mlを加え氷冷する。そこにp-トルエンスルホン酸・一水和物15mgを加え、1時間攪拌する。反応終了後、ジエチルエーテル120mlで希釈し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液80ml、飽和食塩水80ml、水150mlの順で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバポレータを用いて溶媒を除去することにより目的物を5.67g得た(粘性液体、収率90%)。

元素分析値(重量%)

C: 68.9 (68.5)

H: 8.9 (8.6)

但し、括弧内の数値は $C_{20}H_{30}O_5$  (MW=350.454) の計算値を表す。

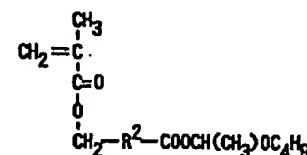
IR ( $cm^{-1}$ ): 2950, 2872 ( $\nu_{CH}$ ), 1720 ( $\nu_{C=O}$ ), 1630 ( $\nu_{C=C}$ ), 1166 ( $\nu_{C-O}$ )

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ 、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1.0~2.7 (m, 14H)、1.2 (t, 3H)、1.45 (d, 3H)、1.95 (s, 3H)、3.75 (q, 2H)、3.8~4.1 (m, 2H)、5.55 (s, 1H)、5.9 (q, 1H)、6.1 (s, 1H)、

【実施例6】一般式(1)において、 $R^1$ がメチル基、 $R^2$ がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジイル基、 $R^3$ が1-ブトキシエチル基、Xが $-CH_2-$ 、Yが炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーの合成

【0046】

【化12】



17

【0047】実施例5と同様に、但しビニルエチルエーテルに代えてブチルビニルエーテルを用いて合成した（粘性液体、収率70%）。

元素分析値（重量%）

C: 69.5 (69.8)

H: 8.7 (9.1)

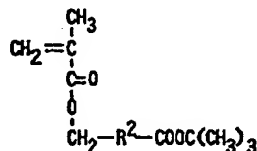
但し、括弧内の数値はC<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub> (MW=378.5076) の計算値を表す。

【0048】

【実施例7】一般式(1)において、R<sup>1</sup>がメチル基、R<sup>2</sup>がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジイル基、R<sup>3</sup>がtert-ブチル基、Xが-CH<sub>2</sub>-、Yが炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーの合成

【0049】

【化13】



【0050】塩化カルシウム管を付けた100ml丸底フラスコに実施例1で得たビニルモノマー5g (0.018mol) と塩化メチレン30ml、tert-ブチルアルコール3.99g (0.054mol)、4-ジメチルアミノピリジン1.76g (0.014mol) を入れ、0℃に冷却する。そこにジシクロヘキシルカルボジイミド4.08g (0.020mol) を徐々に加える。0℃で5分間攪拌した後、室温で4時間攪拌する。析出したシクロヘキシル尿素を濾別し、濾液を0.5M塩酸(2×10ml)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(2×10ml)の順で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバポレータを用いて溶媒を除去しシリカゲルカラムで精製することにより目的物を5.67g得た（粘性液体、収率90%）。

元素分析値（重量%）

C: 71.4 (71.8)

H: 8.7 (9.0)

但し、括弧内の数値はC<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> (MW=334.4546) の計算値を表す。

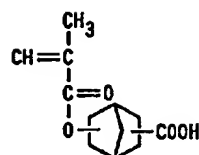
IR (cm<sup>-1</sup>): 2950, 2874 (νCH), 1716 (νC=O), 1626 (νC=C), 1166 (νC-O)

【実施例8】一般式(1)において、R<sup>1</sup>がメチル基、R<sup>2</sup>がノルボルナンジイル基、R<sup>3</sup>が水素原子、Xが酸素-炭素結合からなる連結基、Yが炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーの合成

【0051】

【化14】

18



【0052】200ml3つ口フラスコに、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸tert-ブチルエステル50gとメタクリル酸133g、濃硫酸1.35g、水2gを加え、60~70℃で5時間反応させる。放冷後、未反応のメタクリル酸を減圧下留去し、更に残渣をシリカゲルカラムで分離精製することにより粘性液体の目的物を2g得た。

IR (cm<sup>-1</sup>): 2400~3600 (νOH), 2960, 2880 (νCH), 1704 (νC=O), 1628 (νC=C), 1168 (νC-O)

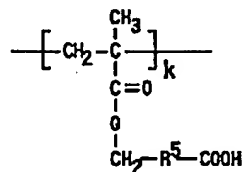
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1.25~2.05 (6H), 1.92 (3H), 2.3~2.85 (3H)

<sup>20</sup> 4.69~4.74 (1H), 5.53 (1H), 6.06 (1H)

【実施例9】実施例1で得られたビニルモノマーの重合体（一般式(2)において、R<sup>4</sup>がメチル基、R<sup>5</sup>がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジイル基、Aが-CH<sub>2</sub>-、Bが炭素-炭素結合からなる連結基、m、nが0)の合成

【0053】

【化15】



【0054】塩化カルシウム管付き還流管を付けた50mlナスフラスコ中、実施例1で得たビニルモノマー1.58g (5.68mmol) を乾燥テトラヒドロフラン14mlに溶解し、そこに重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル（以後AIBNと略す）91.5mg (40mmol・l<sup>-1</sup>)を加え、60~65℃で攪拌する。6時間後放冷し、反応混合物をリグロイン300mlに注ぎ、析出した沈殿を濾別する。更にもう一度再沈精製を行うことにより目的物を0.767g得た（収率49%）。

【0055】分子量は、テトラヒドロフランを溶媒とし、昭和電工製GPCカラム (GPCKF-803) を用いて測定した。

分子量: MW=6000, MW/MN=2.53 (ポリスチレン換算)

<sup>50</sup> IR (cm<sup>-1</sup>): 2800~3600 (νOH), 295

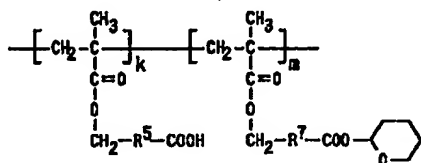
0 ( $\nu_{\text{CH}}$ )、1722, 1696 ( $\nu_{\text{C=O}}$ )、1170 ( $\nu_{\text{C-O}}$ )

$^1\text{H-NMR}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ 、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 0.7~2.8 (m, 19H)、3.4~4.0 (m, 2H)、11.8~12.1 (br s, 1H)

【実施例10】実施例1で得られたビニルモノマーと実施例3で得られたビニルモノマーの共重合体(一般式(2)において、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^6$ がメチル基、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^7$ がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジイル基、 $\text{R}^8$ がテトラヒドロピラン-2-イル基、A、Dが $-\text{CH}_2-$ 、B、Eが炭素-炭素結合からなる連結基、nが0)の合成

【0056】

【化16】



\*

	仕込み比	k/m	重量平均分子量 (MW)
実施例11	0.5/0.5	0.52/0.48	26000
実施例12	0.7/0.8	0.71/0.29	32000

【0059】

※共重合比(k/m)、重量平均分子量(MW)を示す。

【実施例13, 14】実施例10と同様に、但しAIBN 30

【0060】

Nの量(濃度)代えて重合した。以下の表に、重合体の※

【表3】

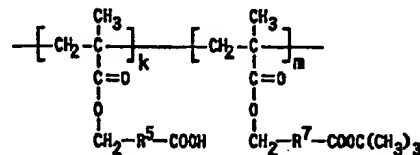
	AIBN濃度	k/m	重量平均分子量 (MW)
実施例13	10mmol・l <sup>-1</sup>	0.22/0.78	76000
実施例14	40mmol・l <sup>-1</sup>	0.21/0.79	8800

【0061】

【実施例15】実施例1で得られたビニルモノマーと実施例7で得られたビニルモノマーの共重合体(一般式(2)において、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^6$ がメチル基、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^7$ がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジイル基、 $\text{R}^8$ がtert-ブチル基、A、Dが $-\text{CH}_2-$ 、B、Eが炭素-炭素結合からなる連結基、nが0)の合成

【0062】

【化17】



【0063】実施例10と同様に、但し実施例3で得たビニルモノマーに代えて実施例7で得たビニルモノマーを用い、更に仕込み比を代えて重合した。得られた重合体の共重合比(k/m)、及び重量平均分子量(MW)を以下に示す。

【0064】

【表4】

	仕込み比	k/m	重量平均分子量 (MW)
実施例15	0.8/0.4	0.58/0.42	28000

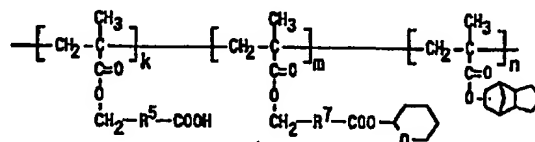
【0065】

【実施例16】実施例1で得られたビニルモノマーと実施例3で得られたビニルモノマー、及びトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカニルメタクリレートとの三元共重合体 (一般式 (2) において、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>9</sup> がメチル基、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup> がトリシクロ [5. 2. 1. 0\*

\*2,6] デカン-4, 8-ジイル基、R<sup>8</sup> がテトラヒドロピラン-2-イル基、A、Dが-CH<sub>2</sub> -, B、Eが炭素-炭素結合からなる連結基、R<sup>10</sup>がトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカニル基) の合成

【0066】

【化18】



【0067】塩化カルシウム管付き還流管を付けた200mlナスフラスコ中、実施例1で得たビニルモノマー1g (0.004mol) と実施例3で得たビニルモノマー3.91g (0.011mol)、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカニルメタクリレート (日立化成 (株) 商品番号FA-513M) 4.75g (0.022mol) を乾燥テトラヒドロフラン75mlに溶解し、そこにAIBN245mg (2.0mmol · l<sup>-1</sup>) を加え、60~65℃で攪拌する。6時間後放冷し、反応混合物をリグロイン600mlに注ぎ、析出した沈殿をろ別する。更にもう一度再沈精製を行うことに30より目的物を6.8g得た (収率53%)。また、この※

20※時k=0.1、m=0.31、n=0.59であった。  
分子量: MW=32000、MW/MN=2.33 (ポリスチレン換算)

【実施例17, 18】実施例16と同様に、但し実施例1で得たビニルモノマーと実施例3で得たビニルモノマー、及びトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカニルメタクリレートの仕込み比を代えて合成した。得られた重合体の共重合比 (k/m/n)、及び重量平均分子量 (MW) を以下に示す。

【0068】

【表5】

	仕込み比	k/m/n	重量平均分子量 (MW)
実施例17	0.2/0.4/0.4	0.21/0.40/0.39	24600
実施例18	0.5/0.2/0.3	0.50/0.22/0.28	25200

【0069】

★n)、及び重量平均分子量 (MW) を以下に示す。

【実施例19】実施例17と同様に、但しAIBNの量 (濃度) 2.0mmol · l<sup>-1</sup>を4.0mmol · l<sup>-1</sup>に代えて重合した。得られた重合体の共重合比 (k/m/ ★

【0070】

【表6】

	k/m/n	重量平均分子量 (MW)
実施例19	0.21/0.41/0.38	8500

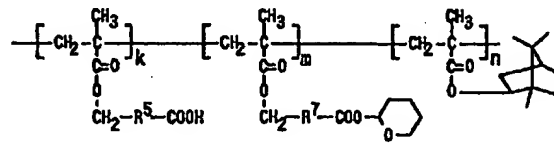
【0071】

【実施例20】実施例1で得られたビニルモノマーと実

例3で得られたビニルモノマー、及びイソボルニルメタクリレートとの三元共重合体 (一般式 (2) におい

て、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^9$  がメチル基、 $R^5$ 、 $R^7$  がトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン-4, 8-ジイル基、 $R^8$  がテトラヒドロピラン-2-イル基、 $R^{10}$  がイソボルニル基、A、Dが $-\text{CH}_2-$ 、B、Eが炭素-炭素\*

\* 素結合からなる連結基) の合成  
【0072】  
【化19】



【0073】実施例16と同様に、但しトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカニルメタクリレートに代えてイソボルニルメタクリレート (共栄社化学 (株) 商品名ライトエステル IB-X) を用いて重合した。得ら※

※れた重合体の共重合比 ( $k/m/n$ )、及び重量平均分子 (MW) を以下に示す。  
【0074】  
【表7】

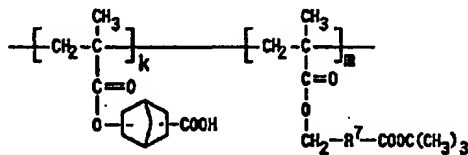
	仕込み比	$k/m/n$	重量平均分子 (MW)
実施例20	0.1/0.3/0.6	0.12/0.31/0.57	24600

【0075】

【実施例21】実施例8で得られたビニルモノマーと実施例7で得られたビニルモノマーの共重合体 (一般式 (2) において、 $R^4$ 、 $R^6$  がメチル基、 $R^5$  がノルボルナンジイル基、 $R^7$  がトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン-4, 8-ジイル基、 $R^8$  がtert-ブチル基、Aが酸素-炭素結合からなる連結基、Dが $-\text{CH}_2-$ 、B、Eが炭素-炭素結合からなる連結基、nが0) の合成

【0076】

【化20】



★

	仕込み比	$k/m$	重量平均分子 (MW)
実施例21	0.6/0.4	0.59/0.41	26300

【0079】

【実施例22】下記の組成からなるレジストを調製した。以下の実験はイエローランプ下にておこなった。

(a) 樹脂 (実施例11) 0.970g

(b) シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート (光酸発生剤: 一般式 (3) の化合物) 0.030g

(c) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) 4.000g

上記混合物を0.2μm のテフロンフィルターを用いてろ過し、レジストを調製した。3インチ石英基板上に上記レジストをスピンコート塗布し、90℃、60秒間ホットプレート上でベーキングをおこない、膜厚が1.0μm の薄膜を形成した。得られた膜の透過率の波長依存

性を紫外可視分光光度計を用いて測定した結果、この薄膜の193.4nmにおける透過率は65%であり、単層レジストとして十分な透明性を示すことを確認した。

【0080】

【実施例23】実施例22と同様にして、但し実施例11の樹脂に代えて実施例17の樹脂を用いて行った。その結果、薄膜の193.4nmにおける透過率は67%であり、単層レジストとして十分な透明性を示すことを確認した。

【0081】

【実施例24】実施例22と同様にして、但し実施例11の樹脂に代えて実施例21の樹脂を、シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナートに代えて2-オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナートを用いて行った。その結果、薄膜の193.4nmにおける透過率は68%であり、単層レジストとして十分な透明性を示すことを確認した。

\*

	エッチング速度 (Å/min)
実施例11で得た樹脂	212
実施例15で得た樹脂	209
実施例17で得た樹脂	198
ポリメチルメタクリレート	330

【0084】上記の結果から、本発明で用いた樹脂はCF<sub>4</sub>ガスに対するエッチング速度が遅く、ドライエッチング耐性に優れていることが示された。

【0085】

【実施例26】実施例22で示したレジストを用い、窒素で充分パージされた密着型露光実験機中に成膜したウェハを静置した。石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通してArFエキシマレーザ光を照射した。その後すぐさま90℃、60秒間ホットプレート上でバークし、液温23℃のアルカリ現像液(2.3重量部のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイドを含有する水溶液)で60秒間浸漬法による現像をおこない、続けて60秒間純水でリンス処理をそれぞれおこなった。この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去され、ポジ型のパターンが得られた。この実験において露光量が約30mJ/cm<sup>2</sup>のとき0.25μm L/Sの解像性が得られた。このとき走査電子顕微鏡(SEM、日立製作所製、SE-4100)にて解像したパターンを観察したが、現像残り、パターン剥がれなどの現象はみられなかった。

\* 【0082】

【実施例25】実施例11で得た樹脂2gをジエチレングリコールジメチルエーテル10gに溶解し、更に0.2μmのテフロンフィルターを用いてろ過し、3インチシリコン基板の上にスピンコート塗布し、90℃、60秒間ホットプレート上でバッキングを行い、膜厚0.7μmの薄膜を形成した。得られた膜を日電アネルバ製DEM451リアクティブイオンエッチング(RIE)装置を用いてCF<sub>4</sub>ガスに対するエッチング速度を測定した(エッチング条件: Power=100W、圧力=5Pa、ガス流量=30sccm)。その結果を表9に示す。同様にして、実施例15で得た樹脂、及び実施例17で得た樹脂についてもエッチング速度を測定した。なお比較例として分子構造に有橋梁式炭化水素基も持たない樹脂であるポリメチルメタクリレート塗布膜の結果も示す。

【0083】

【表9】

【0086】

【実施例27】実施例26と同様にして、但し実施例22のレジストの代わりに実施例23のレジストを用いて行った。その結果、露光量35mJ/cm<sup>2</sup>の時、解像度は0.25μm L/Sであった。

【0087】

【実施例28】実施例26と同様にして、但し実施例22のレジストの代わりに実施例24のレジストを用いて行った。その結果、露光量28mJ/cm<sup>2</sup>の時、解像度は0.25μm L/Sであった。

【0088】

【発明の効果】以上に説明したことから明らかなように、本発明のフォトレジスト組成物は、220nm以下の遠紫外領域に対し高い透明性を有し、かつ遠紫外線の露光光に対し高い感度、解像度を示し、更にドライエッチング耐性が良く、220nm以下の遠紫外線とくにArFエキシマレーザを露光光とするフォトレジストに最適であり、本発明のフォトレジスト組成物を用いることで、半導体素子製造に必要な微細パターン形成が可能である。



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01L 21/027			H01L 21/30	502R

(72)発明者 長谷川 悦雄  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内